

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009513616 **Image available**

WPI Acc No: 1993-207152/199326

XRAM Acc No: C93-091750

XRPX Acc No: N93-159337

Semiconductor device with surface-bonded protective film - treats surface with non-aqueous solvent containing chlorosilane surface treating agent

Patent Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD (MATU)

Inventor: MINO N; MINO Y; OGAWA K

Number of Countries: 005 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 548997	A1	19930630	EP 92122074	A	19921228	199326 B
JP 5182952	A	19930723	JP 91347178	A	19911227	199334
US 5391913	A	19950221	US 92996568	A	19921224	199513
EP 548997	B1	19961016	EP 92122074	A	19921228	199646
DE 69214615	E	19961121	DE 614615	A	19921228	199701
			EP 92122074	A	19921228	

Priority Applications (No Type Date): JP 91347178 A 19911227

Cited Patents: 03Jnl.Ref; JP 2113523; JP 2232232; JP 3077892; US 4388128;

US 4973537; JP 2113523; JP 2232232; JP 3077892

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 548997	A1	E	12	H01L-031/0216	
-----------	----	---	----	---------------	--

JP 5182952	A		5	H01L-021/314	
------------	---	--	---	--------------	--

US 5391913	A		10	H01L-029/34	
------------	---	--	----	-------------	--

EP 548997	B1	E	12	H01L-031/0216	
-----------	----	---	----	---------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69214615 E H01L-031/0216 Based on patent EP 548997

Abstract (Basic): EP 548997 A

A chemically loaded monomolecular film with siloxane bonds is formed on the surface of a semi-conductor device or a colour filter of a solid-state colour image sensor. This film is a uniform water and oil repellent protective film with very small thickness.

ADVANTAGE - Provides a protective transparent film without impairing sensor function.

Dwg.3/9

Abstract (Equivalent): EP 548997 B

A semiconductor device (1) comprising a water- and oil-repellent film (4) chemically bonded on a surface of the device, characterized in that said film (4) is chemically bonded to said surface through siloxane bonds, contains fluoroalkyl or alkyl groups, and has a thickness of the order of a nanometer.

(Dwg.5/9)

Abstract (Equivalent): US 5391913 A

Solid-state colour image sensor comprises a semiconductor device closely adhered to a colour filter and a water- and oil-repellent chemically bonded monomolecular film which has one layer of polysiloxane bonds.

Pref. monomolecular film is chemically bonded to the surface of the semiconductor device with siloxane bonds.

USE/ADVANTAGE - In a protected semiconductor device (claimed) esp.

for television. High water and oil-repellency, anti-soiling and durability.

Dwg.0/9

Title Terms: SEMICONDUCTOR; DEVICE; SURFACE; BOND; PROTECT; FILM; TREAT; SURFACE; NON; AQUEOUS; SOLVENT; CONTAIN; SURFACE; TREAT; AGENT

Derwent Class: A85; E11; L03; U11; U13; W04

International Patent Class (Main): H01L-021/314; H01L-029/34; H01L-031/0216

International Patent Class (Additional): H01L-027/14

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-E07C; A12-E11; E10-H02B; E10-J02D; L04-E05A

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C18D; U13-A01X; W04-M01B5

Plasdoc Codes (KS): 0209 0210 0211 0224 0231 1306 1997 2001 2018 2022 2183

2198 2202 2207 2318 2422 2427 2432 2440 2483 2500 2507 2595 2682 2718

2729 3003 3249 3251 3279

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 05- 062 063 064 13- 229 231 237 24- 250 316 332 359 38- 398

42- 431 432 438 44& 445 466 470 477 51& 516 523 53& 532 533 534 535

58& 609 623 627 724

Chemical Fragment Codes (M3):

01 G000 G563 M210 M216 M220 M222 M225 M231 M232 M233 M280 M320 M415

M416 M510 M520 M530 M541 M610 M620 M781 M903 M904 Q130 Q454 R043

R00904-U R00913-U R08433-U R11449-U

02 H6 H601 H602 H608 H609 H684 H685 H686 H689 M280 M312 M313 M321 M331

M332 M340 M343 M344 M363 M391 M416 M620 M781 M903 M904 Q130 Q454

R043 9326-B1301-U

Derwent Registry Numbers: 0101-U; 0273-U; 0904-U; 0913-U

Specific Compound Numbers: R00904-U; R00913-U; R08433-U; R11449-U

Generic Compound Numbers: 9326-B1301-U

?

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

②⑦ EP 0 548 997 B1

⑩ DE 692 14 615 T 2

⑤① Int. Cl.⁸:
H 01 L 31/0216

- | | | |
|----|---|--------------|
| ②① | Deutsches Aktenzeichen: | 692 14 615.6 |
| ②② | Europäisches Aktenzeichen: | 92 122 074.5 |
| ②③ | Europäischer Anmeldetag: | 28. 12. 92 |
| ②④ | Erstveröffentlichung durch das EPA: | 30. 6. 93 |
| ②⑤ | Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: | 16. 10. 96 |
| ④⑦ | Veröffentlichungstag im Patentblatt: | 20. 2. 97 |

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
27.12.91 JP 347178/91

⑦③ Patentinhaber:
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma,
Osaka, JP

⑦④ Vertreter:
Eisenführ, Speiser & Partner, 81479 München

②④ Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

⑦② Erfinder:
Mino, Yoshiko, Settsu-shi, Osaka-fu, 566, JP;
Ogawa, Kazufumi, Hirakata-shi, Osaka-fu, 573, JP;
Mino, Norihisa, Settsu-shi, Osaka-fu, 566, JP

⑤④ Eine chemisch gebundene Schicht auf ihrer Oberfläche enthaltende Halbleitervorrichtung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 14 615 T 2

DE 692 14 615 T 2

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Halbleiterbauelement, wie es in der Fernsehindustrie usw. verwendet wird. Sie betrifft insbesondere einen Festkörper-Farbbildsensor mit einer Photodiode.

Als Festkörper-Bildabtastbauelement ist derzeit ein Festkörper-Farbbildsensor in Form eines chipgebundenen Farbfilters/filtergebundenen Sensors erhältlich.

Bei dem auf einem Siliciumsubstrat gebildeten Halbleiterbauelement wurde bisher als Schutz vor Feuchtigkeit, die zur Metallkorrosion führt, die Oberfläche des Bauelements im allgemeinen mit einer SiO_2 -Schicht geschützt und dann durch Verkapselung hermetisch versiegelt.

Wenn die SiO_2 -Schicht Flecken aufweist, können verschiedene Probleme auftreten. Weist beispielsweise ein Festkörper-Farbbildsensor auf der Oberfläche des Bildbereichs Flecken auf, zeigen sich die Flecken als Schatten im Bild, so daß das Bild fehlerhaft erscheint. Mit einer Isolierschicht, beispielsweise einer SiO_2 -Schicht, bedeckte Halbleiterbauelemente, die nicht weiter behandelt werden, neigen zur elektrischen Aufladung, so daß die Flecken aus Staub und dergleichen leicht an der Oberfläche des Bauelements haften bleiben. Das Aufladungsrisiko ist besonders groß bei der Montage, bei der das Halbleiterbauelement in eine Baugruppe eingefügt wird.

In diesem Zusammenhang ist das Auftragen eines antistatisch wirkenden Mittels oder die Bildung einer transparenten Harzschicht, die ein antistatisch wirkendes Mittel enthält, auf der Oberfläche des Halbleiterbauelements vorgeschlagen worden. Gemäß diesem Vorschlag (japanische Patentanmeldung Nr. Sho 59-92338, KOKAI-Nr. Sho 60-236374) wird die äußerste Oberfläche des Halbleiterbauelements oder das Farbfilter-Halbleiterbauelement auf dem Chip entsprechend behandelt.

Das Farbfilter besteht daneben aus einem organischen Material. Es besteht die Möglichkeit, daß sich in dem organischen Material Mikroorganismen entwickeln und ausbreiten. Auch durch Verunreinigungen auf Vorder- und Rückseite der abdichtenden Glasplatte können sich Mikroorganismen entwickeln und ausbreiten. Um dergleichen abzuwenden, wird die gleichmäßige Beschichtung der äußersten Oberfläche des Farbfilters oder der Oberflächen des Abdichtglases mit einem transparenten Harz, das ein Schimmelverhütungsmittel enthält, vorgeschlagen (japanische Patentanmeldung Nr. Sho 58-167731, KOKAI-Nr. Sho 60-58681).

Dabei handelt es sich jedoch um eine Schutzschicht, die durch Gießen oder Schleuderbeschichten gebildet wird. Dabei ist es schwierig, eine Schicht mit einer Dicke in der Größenordnung eines Nanometers zu bilden. Außerdem besteht die Gefahr, daß die als Dünnschicht gebildete Schutzschicht sich gern von der Oberfläche ablöst.

Patent Abstracts of Japan, Band 14, Nr. 336 (E-953) vom 19. Juli 1990 und die JP-A-2113523 betreffen die Bildung einer monomolekularen Schicht aus organischem Siliciumoxid auf Silicium durch Behandlung der Siliciumoberfläche mit einem Chlorsilan wie Trimethylchlorsilan.

Zusammenfassung der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Halbleiterbauelement zur Verfügung zu stellen, das mit einer Schutzschicht versehen ist, die hervorragend wasser- und ölabweisend, haltbar sowie schmutzabweisend ist, indem eine sehr dünne gleichmäßige Schicht mit einer Dicke im Nanometerbereich auf der Oberfläche eines Halbleiterbauelements oder eines Farbfilters gebildet wird. Es ist auch die Aufgabe der Erfindung, ein Herstellungsverfahren dafür zur Verfügung zu stellen.

Für die Zwecke der Erfindung wird eine chemisch gebundene Schicht mit Siloxanbindungen auf der Oberfläche eines Halbleiterbauelements oder eines Farbfilters eines Festkörper-Farbbildsensors gebildet.

Bei der vorliegenden Erfindung sollte die chemisch gebundene Schicht vorzugsweise eine monomolekulare Schicht sein.

Da auf der Oberfläche eines Halbleiterbauelements oder eines Farbfilters eines Festkörper-Farbbildsensors eine chemisch gebundene Schicht mit Siloxanbindungen gebildet ist, ist mit der Erfindung eine Schutzschicht erhältlich, die hervorragend wasser- und ölabweisend, haltbar und schmutzabweisend ist. Weil diese Schicht außerordentlich dünn und in Nanometern oder Ångström (1 Ångström = 0,1 nm) zu messen ist, bildet sie eine Schutzschicht von hervorragender Transparenz und beeinträchtigt die Funktion des Festkörper-Farbbildsensors nicht.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist ein schematisches Schnittbild der Oberfläche des erfindungsgemäßen Halbleiterbauelements, das das Verfahren nach Beispiel 1 darstellt;

Fig. 2 ist ein schematisches Schnittbild der Oberfläche des erfindungsgemäßen Halbleiterbauelements vor der Behandlung nach Beispiel 1;

Fig. 3 ist ein schematisches Schnittbild eines Festkörper-Farbbildsensors, bei dem ein Halbleiterbauelement, ein Farbfilter und eine transparente Platte dicht aneinander haften, womit das Verfahren nach Beispiel 2 dargestellt wird;

Fig. 4 ist ein schematisches Schnittbild eines Festkörper-Farbbildsensors, bei dem ein Halbleiterbauelement und ein Farbfilter dicht aneinander haften, womit das Verfahren nach Beispiel 3 dargestellt wird;

Fig. 5 ist eine Explosionszeichnung eines schematischen Schnittbilds eines Festkörper-Farbbildsensors, der ein Halbleiterbauelement und ein Farbfilter mit transparenter Platte aufweist, womit das Verfahren nach Beispiel 4 dargestellt und der Zustand bei Bildung der monomolekularen Schutzschicht gezeigt wird;

Fig. 6 ist eine Explosionszeichnung eines schematischen Schnittbilds eines Festkörper-Farbbildsensors, womit das Verfahren nach Beispiel 4 dargestellt und der Zustand der Haftbereiche beim Ätzen gezeigt wird;

Fig. 7 ist ein schematisches Schnittbild eines erfindungsgemäßen Festkörper-Farbbildsensors, womit das Verfahren nach Beispiel 4 dargestellt und der Zustand des Halbleiterbauelements und des Farbfilters, die zusammengefügt sind, gezeigt wird.

Fig. 8 ist eine schematische Darstellung des Kontaktwinkels zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit; und

Fig. 9 ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Messen des Kontaktwinkels.

1. Halbleiterbauelement
2. Oxidschicht
3. Hydroxylgruppe
4. monomolekulare Schicht
5. transparente Platte
6. Farbfilter
7. Klebemittel
8. Klebebereiche

- 9. Flüssigkeitstropfen
- 10. Injektionsnadel
- 11. Siliciumsubstrat
- 12. CCD-Kamera

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäße chemisch gebundene Schicht wird durch Reaktion zwischen einem Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel und einer auf der Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppe auf der Oberfläche gebildet.

Wenn die Oberfläche durch eine SiO_2 -Schicht geschützt ist, ist eine große Zahl von Hydroxylgruppen vorhanden. Ist die Oberfläche jedoch ein Harz, wie es bei einem Farbfilter-Festkörper-Bildabtaastbauelement auf einem Chip der Fall ist, ist nur eine sehr kleine Zahl von Hydroxylgruppen vorhanden, und die Oberfläche kann hydrophil gemacht werden, indem man sie einer Plasmabehandlung oder einer Bestrahlung mit UV-Licht unterwirft oder eine Siloxanschicht bildet.

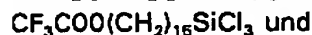
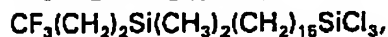
Erfindungsgemäß wird die hydrophile Oberfläche mit einem nichtwässrigen Lösungsmittel in Kontakt gebracht, das ein Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit gerader Kohlenstoffkette, beispielsweise ein Fluoralkyl oder ein Alkyl, enthält, um die Chlorsilylgruppe ($\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$, wobei $n = 1, 2$, oder 3 und X eine funktionelle Gruppe bedeutet) des Mittels mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche umzusetzen, so daß sich auf der Oberfläche eine aus dem Behandlungsmittel bestehende monomolekulare Schicht bilden kann.

Bei einem anderen Verfahren wird eine Oberfläche mit einem nicht wässrigen Lösungsmittel in Kontakt gebracht, das ein Chlorsilanderivat mit mehr als zwei Chloratomen enthält, die direkt an das Siliciumatom gebunden sind, um das Derivat mit der Hydroxylgruppe auf der Oberfläche umzusetzen. Dann wird die Oberfläche mit einem nichtwässrigen organischen Lösungsmittel gewaschen, um das auf der Oberfläche verbliebene überschüssige Derivat zu entfernen. Dadurch erhält die Oberfläche eine Silanolschicht mit einer großen Anzahl von Hydroxylgruppen.

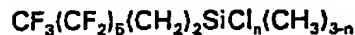
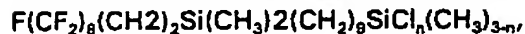
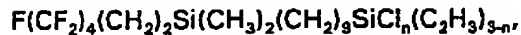
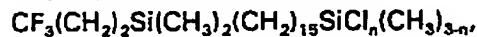
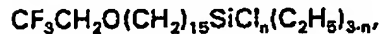
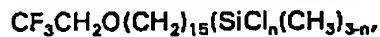
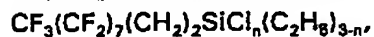
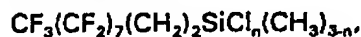
Anschließend wird ein Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit unverzweigtem Fluoralkyl oder Alkyl an die Hydroxylgruppen der Silanolschicht gebunden, wodurch auf der Oberfläche eine chemisch gebundene monomolekulare Fluoralkyl- oder Alkylschicht gebildet wird.

Erfindungsgemäß ist es möglich, eine monomolekulare Fluoralkyl- oder Alkylschicht sehr geringer Dicke im Nanometerbereich auf der Oberfläche beispielsweise eines Halbleiterbauelements, eines Farbfilters, einer transparenten Platte o.ä. zu bilden. Die Oberfläche der erzielten Schicht ist weniger leicht zu beschädigen, außerordentlich haltbar, wasser- und öl- sowie schmutzabweisend.

Beispiele von Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmitteln mit Fluoralkyl für die Erfindung sind nicht nur Trichlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel wie



sondern auch Monochlorsilan- oder Dichlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit niederem Alkyl wie



(wobei n entweder 1 oder 2 bedeutet)

Von den genannten ist das Trichlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel am meisten bevorzugt, weil die Chlor-Silicium-Verbindungen, die nicht mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche umgesetzt werden, mit benachbarten Chlor-Silicium-Verbindungen reagieren, wobei Siloxanbindungen entstehen, so daß die chemische Bindung der Schicht verstärkt wird.

Von den Trichlorsilanderivaten sind $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (wobei n eine ganze Zahl zwischen etwa 3 und 25 ist, was sehr gut handhabbar ist) wegen der guten Ausgewogenheit ihrer wasser-, öl- und schmutzabweisenden Eigenschaften und ihrer funktionellen Eigenschaften wünschenswert. Wenn Ethylen oder Acetylen in die Alkylkette eingebaut wer-

den, können nach der Bildung der monomolekularen Schicht durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen in einer Größenordnung von 5 Megarad Molekülbrücken gebildet werden. Auf diese Weise kann die Härte der erfindungsgemäßen monomolekularen Schicht weiter verbessert werden.

Das Fluoralkyl oder das Alkyl der für die Erfindung verwendbaren Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel kann sowohl unverzweigt sein, wie oben angegeben, als auch verzweigt. Außerdem kann das erfindungsgemäße Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mehr als zwei Fluoralkyl- oder Alkylsubstituenten haben (d.h. Substituenten der allgemeinen Formel R_2SiCl_2 , R_3SiCl , $R_1R_2SiCl_2$ oder $R_1R_2R_3SiCl$ usw., wobei R, R_1 , R_2 und R_3 ein Fluoralkyl oder ein Alkyl bedeuten). Zur Verstärkung der Adsorptionsdichte ist im allgemeinen die unverzweigte Form bevorzugt.

Bei einer der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, insbesondere wenn die Oberfläche aus Harz ist, wird bevorzugt eine Silanolschicht auf der Oberfläche gebildet, um diese hydrophil zu machen, bevor die monomolekulare Schicht gebildet wird. Zur Bildung der Silanolschicht werden bevorzugt Chlorsilanderivate verwendet, die mindestens zwei Chloratome haben, die direkt mit einem Siliciumatom verbunden sind, z.B. $SiCl_4$, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 , $Cl-(SiCl_2O)_n-SiCl_3$ (wobei n für eine ganze Zahl steht), $SiCl_m(CH_3)_{4-m}$, $SiCl_m(C_2H_5)_{4-m}$ (wobei m für die ganze Zahl 2 oder 3 steht) und $HSiCl_2CH_3$, $HSiCl_2C_2H_5$, weil das Chlorsilanderivat nach der chemischen Bindung an die Oberfläche durch Wasser zu Silanol umgewandelt wird, so daß die Oberfläche hydrophil wird. Unter den Chlorsilanderivaten ist Tetrachlorsilan ($SiCl_4$), das sehr reaktionsfreudig ist, ein geringes Molekulargewicht hat und daher in der Lage ist, an der Oberfläche Hydroxylgruppen in hoher Dichte bereitzustellen, am meisten bevorzugt. Auf diese Weise können somit die hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche besser verstärkt werden als durch die Oxidationsbehandlung. Daran kann beispielsweise ein beliebiges Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel, das ein Fluoralkyl enthält, chemisch gebunden werden. Eine auf diese Weise gebildete chemisch gebundene Schicht hat eine höhere Dichte.

Als nichtwäßriges Lösungsmittel, das erfindungsgemäß zu benutzen ist, kommt jede organische Lösungsmittel in Betracht, das keinen aktiven Wasserstoff enthält, der mit dem Oberflächenbehandlungsmittel auf Chlorsilanbasis reagiert. Beispiele dafür sind Fluorkohlenwassertoffe wie

- 1,1-Dichlor-1-fluorethan,
- 1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan,
- 1,1-Dichlor-2,2,3,3,3-pentafluorpropan,
- 1,3-Dichlor-1,1,2,2,3-heptafluorpropan etc.;

Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Octan, Hexadecan und Cyclohexan; Ether wie Dibutyl- und Dibenzylether; oder Ester wie Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und Amylacetat.

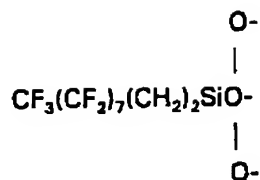
Die erfindungsgemäße wasser- und ölabweisende monomolekulare Schicht 4 kann unmittelbar auf der Oberfläche eines Halbleiterchips gebildet werden, wie in Fig. 1 gezeigt ist; im Fall eines Festkörper-Farbbildensors, der mindestens ein Farbfilter 6 aufweist, das auf einer transparenten Platte 5 gebildet ist, die mit dem Halbleiterbauelement verbunden ist (wie in Fig. 3 gezeigt), kann sie auf der transparenten Platte 5 gebildet sein. Die transparente Platte 5 besteht im allgemeinen aus Glas o.ä.. Im Falle eines chipgebundenen Farbfilter-Festkörper-Farbbildensors, der ein unmittelbar auf dem Halbleiterbauelement 1 gebildetes Farbfilter 6 aufweist (wie in Fig. 4 gezeigt), kann die wasser- und ölabweisende Schicht 4 außerdem unmittelbar auf dem Farbfilter 6 gebildet sein. Wie in Fig. 5 gezeigt, kann die wasser- und ölabweisende Schicht 4 außerdem einzeln auf beiden Oberflächen eines Farbfilters 6 gebildet sein, der auf einer transparenten Platte 5 gebildet ist, und auf der Oberfläche des Halbleiterbauelements 1. Wie in Fig. 7 gezeigt, können dann das Filter 6 und das Substrat 1 voneinander beabstandet mit Hilfe eines Klebers 7, der auch als Abstandshalter dient, miteinander verbunden sein. Auf diese Weise erhält man einen Festkörper-Farbbildsensor, der ein Farbfilter 6 und ein Halbleiterbauelement 1 aufweist, die auf den einander gegenüberliegenden Oberflächen eine wasser- und ölabweisende Schicht tragen.

Alle obenerwähnten Ausführungsformen werden von der Erfindung umfaßt.

Beispiel 1

Zunächst wurde ein mit einem organischen Lösungsmittel gewaschenes Halbleiterbauelement 1 etwa 2 Stunden in ein nichtwäßriges Lösungsmittel getaucht, das ein Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit einem Fluoralkyl enthielt, beispielsweise in eine Lösung, die aus etwa 2 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, 80 Gew.-% n-Hexadecan (verwendbar waren Toluol, Xylol oder Dicyclohexan), 12 Gew.-% Kohlenstofftetrachlorid und 8 Gew.-% Chloroform hergestellt wurde. Da auf der Oberfläche des Halbleiterbauelements 1 eine Oxidschicht 2 gebildet war und die Oberfläche der Oxidschicht 2 eine große Anzahl Hydroxylgruppen 3 enthält (vgl. Fig. 2), wurde das Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit den Hydroxylgruppen umgesetzt und durch Abspaltung von Wasserstoff und Chlor gemäß einer Formel, wie sie beispielsweise als [Chem 1] angegeben ist, chemisch an die Oberfläche gebunden. Dann wurde eine etwa 1,5 nm (15 Ångström) dicke Schutzschicht als monomolekulare Fluoralkylschicht 4 gebildet, die chemisch an die ganze Oberfläche des Halbleiterbauelements 1 gebunden wurde, wie in Fig. 1 gezeigt.

[Chem 1]



Beispiel 2

Zunächst wurde ein Festkörper-Farbbildsensor mit Farbfilter 6 auf einer transparenten Platte 5 aus Glas, die über einen Kleber 7 mit einem Festkörper-Bildsensor verbunden war, mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen. Dann wurde der Festkörper-Farbbildsensor wie bei Beispiel 1 etwa 2 Stunden lang in ein nichtwäßriges Lösungsmittel getaucht, das ein Chorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit einem Fluoralkyl enthielt, beispielsweise in eine Lösung, die aus etwa 2 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, 80 Gew.-% n-Hexadecan (verwendbar waren Toluol, Xylol oder Dicyclohexan), 12 Gew.-% Kohlenstofftetrachlorid und 8 Gew.-% Chloroform hergestellt wurde. Da auf der Oberfläche der transparenten Platte 5 und des Halbleiterbauelements 1 des Festkörper-Farbbildsensors eine Oxidschicht 2 gebildet war und die Oberfläche dieser Oxidschicht eine große Anzahl Hydroxylgruppen 3 enthält, wurde das Oberflächenbehandlungsmittel mit der Hydroxylgruppe umgesetzt und durch Abspaltung von Wasserstoff und Chlor chemisch an die Oberfläche gebunden, und zwar entsprechend der als [Chem 1] angegebenen Formel. Dann wurde eine etwa 15 Ångström dicke Schutzschicht als monomolekulare Fluoralkylschicht 4 gebildet, die an die gesamte Oberfläche der transparenten Platte 5 chemisch gebunden wurde, wie in Fig. 3 gezeigt. Der Zustand, daß eine wasser- und ölabweisende Schutzschicht auf dem Bildbereich mit dem Farbfilter gebildet war, wurde in Fig. 3 nur im Hinblick auf die Aufgabe der Erfindung gezeigt, bei einem Festkörper-Farbbildsensor Bildfehler zu verhindern.

Beispiel 3

Zunächst wurde ein auf einem chipgebundenen Farbfilter-Festkörper-Farbbildsensor mit einem Farbfilter 6 aus organischem Material, das unmittelbar auf einem Halbleiterbauelement 1 gebildet war, einer Plasmabehandlung, der Bestrahlung mit UV-Licht usw. unterworfen, um die Oberfläche des organischen Filters hydrophil zu machen. Anschließend

wurde das Festkörper-Farbbildabtastbauelement wie bei Beispiel 1 etwa 2 Stunden lang in ein nichtwäßriges Lösungsmittel getaucht, das ein Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit einem Fluoralkyl enthielt, beispielsweise in eine Lösung, die aus etwa 2 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, 80 Gew.-% n-Hexadecan (verwendbar waren Toluol, Txlol oder Dicyclohexan), 12 Gew.-% Kohlenstofftetrachlorid und 8 Gew.-% Chloroform hergestellt wurde. Da auf der Oberfläche des Farbfilters 6 und des Halbleiterbauelements 1 des Festkörper-Farbbildsensors eine Oxidschicht 2 gebildet war und die Oberfläche dieser Oxidschicht eine große Anzahl Hydroxylgruppen 3 enthält, wurde das Chlorsilan-Oberflächenbehandlungsmittel mit der Hydroxylgruppe umgesetzt und durch Abspaltung von Wasserstoff und Chlor chemisch an die Oberfläche gebunden, und zwar entsprechend der als [Chem 1] angegebenen Formel. Dann wurde eine etwa 15 Ångström dicke Schutzschicht als monomolekulare Fluoralkylschicht 4 gebildet, die an die gesamte Oberfläche des Farbfilters 6 chemisch gebunden wurde, wie in Fig. 4 gezeigt. Der Zustand, daß auf dem Bildbereich mit dem Farbfilter eine wasser- und ölabweisende Schutzschicht gebildet war, wurde in Fig. 4 nur im Hinblick auf die Aufgabe der Erfindung gezeigt, bei einem Festkörper-Farbbildsensor Bildfehler zu verhindern.

Beispiel 4

Zunächst wurden, wie in Fig. 5 gezeigt, ein auf einer transparenten Platte 5 gebildetes Farbfilter 6 und ein Halbleiterbauelement 1, auf dem ein Festkörper-Bildabtastbauelement gebildet war, einzeln wie bei Beispiel 1 behandelt, wodurch auf der gesamten jeweiligen Oberfläche eine chemisch gebundene monomolekulare Schutzschicht 4 entstand.

Anschließend werden, wie in Fig. 6 gezeigt, die Klebebereiche 8 des Farbfilters 6 und des Halbleiterbauelements 1 jeweils trocken geätzt, um die chemisch gebundene monomolekulare Schutzschicht 4 teilweise von diesen Bereichen zu entfernen.

Zuletzt wurde, wie in Fig. 7 gezeigt, auf die geätzten Bereiche ein Kleber 7 aufgetragen, um das Farbfilter 6 und das Festkörper-Bildabtastbauelement miteinander zu verbinden und so einen Festkörper-Farbbildsensor zu schaffen.

Beispiel 5

Bei diesem Beispiel wurde die wasserabweisende Eigenschaft des Siliciumsubstrats mit der bzw. ohne die erfindungsgemäße chemisch gebundene Schicht durch Messen des Kontaktwinkels abgeschätzt.

Die wasserabweisenden Eigenschaften eines Festkörpers werden im allgemeinen durch Messen des Kontaktwinkels zwischen einer Flüssigkeit und der Oberfläche des Festkörpers abgeschätzt. Fig. 8 zeigt den Zustand der Benetzung, bei dem ein Flüssigkeitstropfen auf einen Festkörper gegeben wird. Die Beziehung zwischen Benetzung und Kontaktwinkel wird wie folgt angegeben:

$$A = \gamma_s - \gamma_{sl} \cos \theta$$

(wobei A: Netzbarkkeit (mN/m), γ_s : Oberflächenspannung des Festkörpers, γ_{sl} : Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit, θ : Kontaktwinkel). Je größer daher der Kontaktwinkel θ , desto kleiner wird A, was geringere Netzbarkkeit, d.h. stärkere Wasserabweisung bedeutet.

Der Kontaktwinkel wurde mit einem automatischen Winkelmeßgerät (Typ CA-Z, Hersteller Kyowa Kaimenkagaku Co., Ltd.) gemessen, die in Fig. 9 gezeigt ist. Der Versuch wurde in einem Reinlabor durchgeführt, in dem Temperatur, Feuchtigkeit und Staubgehalt gesteuert waren. Die bei der Messung verwendete Flüssigkeit war reines Wasser.

Der an der Spitze 10 der Injektionsnadel des Geräts gebildete Flüssigkeitstropfen 9 wurde auf die saubere Oberfläche des Siliciumsubstrats 11 sowohl mit dem erfindungsgemäßen chemisch gebundenen Filter als auch ohne dasselbe aufgebracht, indem die Nadel mit der jeweiligen Oberfläche in Berührung gebracht wurde. Der Tropfen 1 auf der Oberfläche des Substrats 11 wurde mit einer CCD-Kamera 12 durch ein Mikroskop fotografiert. Das Foto wurde dann einer Bildanalyse durch einen Computer unterzogen, und die Kontaktwinkel wurden automatisch gemessen.

Das Ergebnis war, daß der Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche des Substrats ohne das erfindungsgemäße Filter über das ganze Sehfeld des Monitors unregelmäßig verteilt war. Die Form der Tropfengrenze war instabil und die Messung ungleichmäßig, jedoch ergab sich ein mittlerer Winkel von etwa 5°. Demgegenüber hatte der Kontaktwinkel des Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche des Substrats mit der erfindungsgemäßen monomolekularen Schicht etwa 100°.

Beispiel 6

In ähnlicher Weise wie bei Beispiel 5 wurde die ölabweisende Eigenschaft gemessen, indem statt Wasser ein Gemisch aus Wasser und Ethylenglykolmonoethylether verwendet wurde. Das Ergebnis lautet wie folgt:

**Gehalt an Ethylenglykolmonoethylether
(Gew.-%)**

Kontaktwinkel

**97,0 %
14,4 %**

**63,0°
84,3°**

92 122 074.5-2203 (EP 0 548 997)

Patentansprüche

1. Halbleiterbauelement (1), aufweisend eine chemisch an eine Oberfläche der Vorrichtung gebundene wasser- und ölabweisende Schicht (4),
dadurch gekennzeichnet, daß
die Schicht (4) mit Siloxan-Bindungen chemisch an die Oberfläche gebunden ist, Fluoralkyl- oder Alkylgruppen aufweist und eine Dicke in der Größenordnung eines Nanometers hat.
2. Festkörper-Farbbildsensor, aufweisend ein Halbleiterbauelement (1), ein Farbfilter (6) und eine transparente Platte (5), die in dieser Reihenfolge eng aneinanderhaften, wobei an die obere Oberfläche der transparenten Platte (5) eine wasser- und ölabweisende Schicht (4) gemäß Anspruch 1 chemisch gebunden ist.
3. Festkörper-Farbbildsensor nach Anspruch 2, wobei das Farbfilter (6) und die transparente Platte (5) eng aneinanderhaften und an dem Halbleiterbauelement (1), die dem Farbfilter (6) gegenübersteht, mit einem Abstand anhängen und wobei die wasser- und ölabweisende Schicht (4) an jede Oberfläche der transparenten Platte (5), des Farbfilters (6) und dem Halbleiterbauelement (1) chemisch gebunden ist.
4. Festkörper-Farbbildsensor nach Anspruch 3, wobei die Schicht aus Fluoralkyl- oder Alkylgruppen eine monomolekulare Schicht ist.

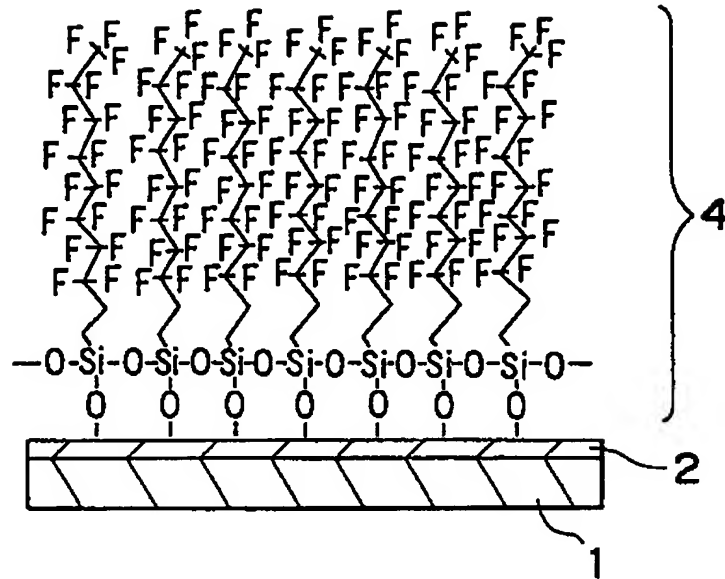
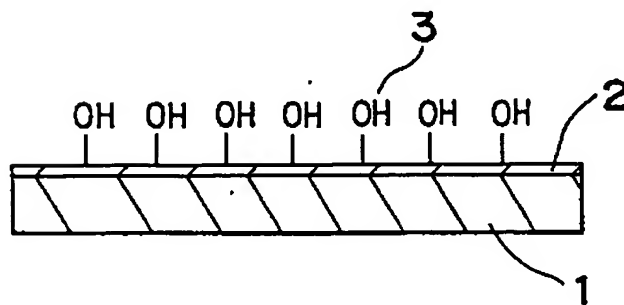
Fig. 1*Fig. 2*

Fig. 3

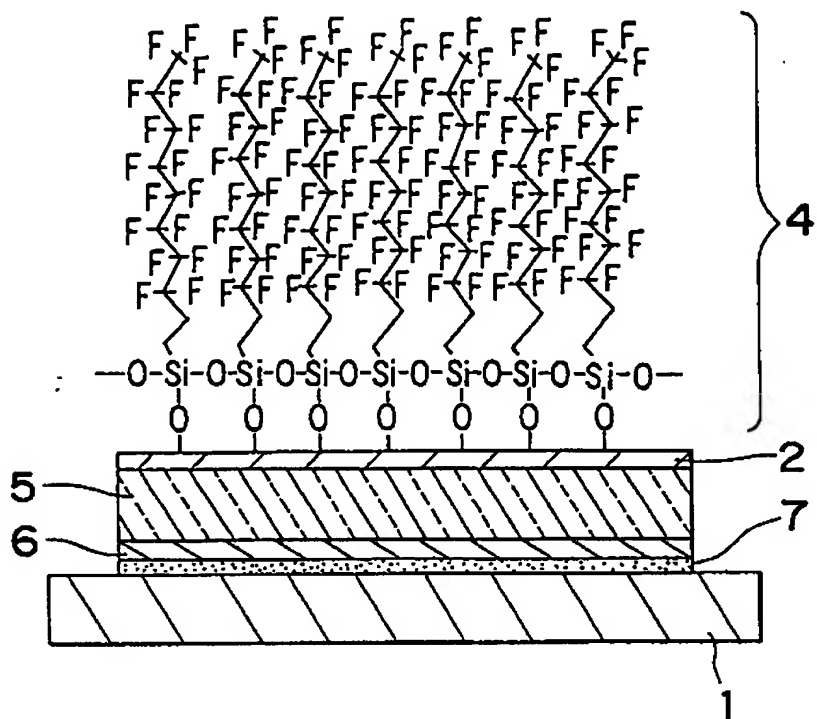


Fig. 4

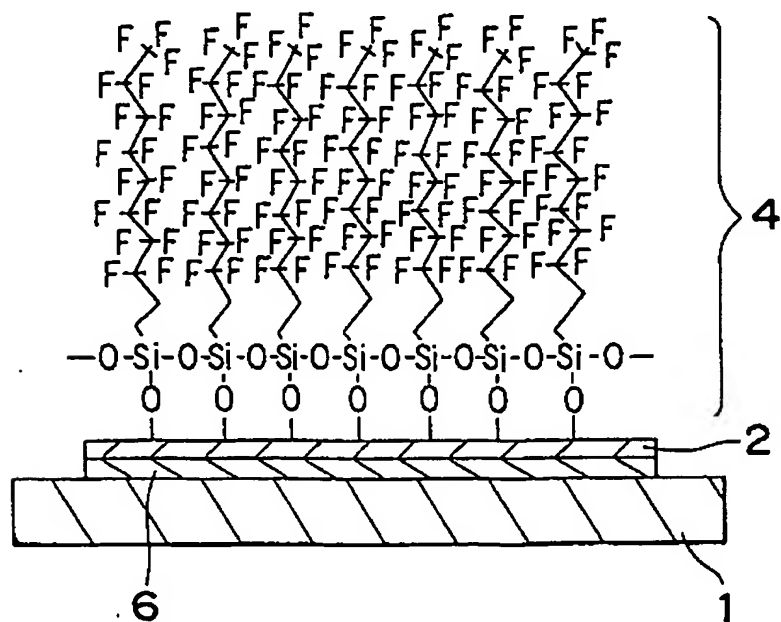


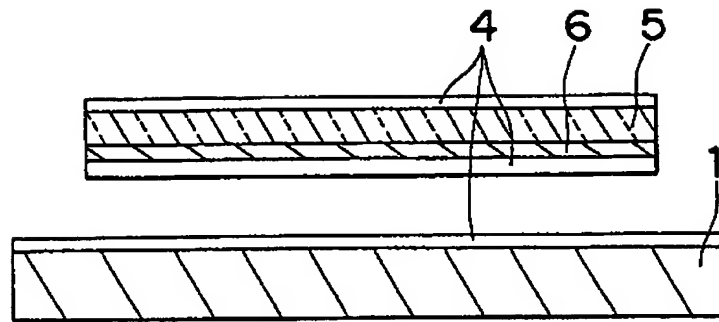
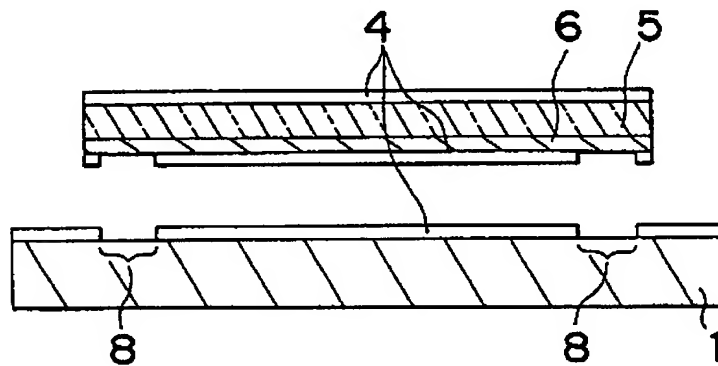
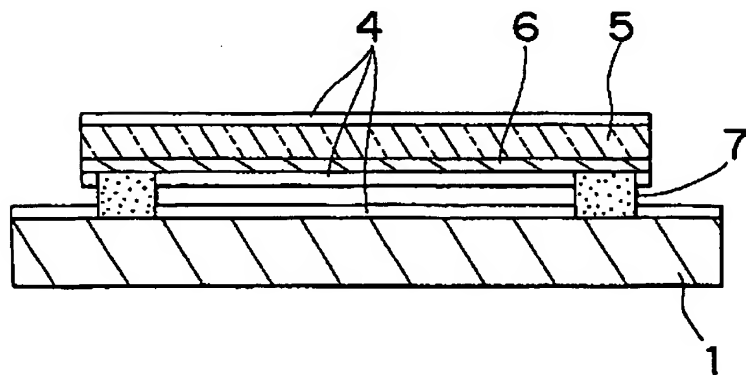
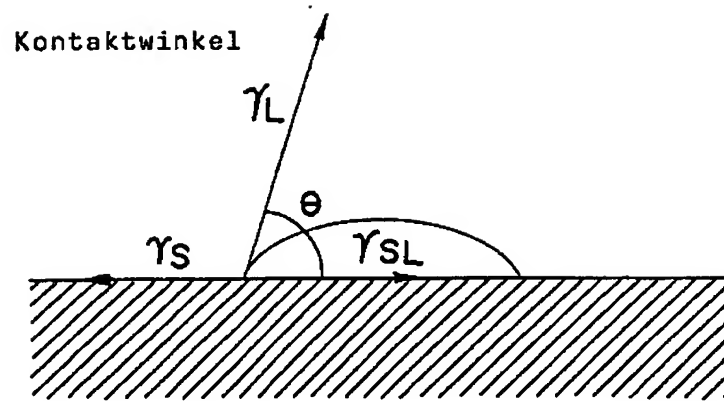
Fig. 5*Fig. 6**Fig. 7*

Fig. 8

5/5

Fig. 9

